Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über einige am Stickstoff alkylierte Pipecolylalkine.

Inaugural-Dissertation

welche nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der

hohen philosophischen Fakultät der Kgl. Universität zu Breslau

zur Erlangung

der philosophischen Doktorwürde

am Dienstag, den 29 März 1898, Vorm. 10 Uhr

in der Aula Leopoldina öffentlich verteidigen wird

Herman Theodor

aus Breslau.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Walter Herz**
Volontärassistent am chemischen Institut der Universität Breslau.

Herr Dr. phil. **Max Kling**
Assistent an der agriculturchemischen Versuchsstation der Landwirtschaftskammer für die Provinz Schlesien.

BRESLAU
Druck von Anton Schreiber, Albrechtsstrasse 20.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0138

Seinen lieben Eltern

zur

Silberhochzeit.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde im Sommer-Semester 1897 und im Winter-Semester 1897/98 im Universitäts-Laboratorium zu Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

für die reiche Anregung und Unterstützung, welche mir bei der Ausführung meiner Arbeit zu teil wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Die Geschichte der organischen Chemie in ihrer neueren Entwicklung kann mit Fug und Recht als die Geschichte der Isomerieen bezeichnet werden. Unter all den Phänomenen, welche sich dem tiefer in die Wissenschaft eindringenden Geiste darboten, musste in höchstem Masse die wunderbare Thatsache die Aufmerksamkeit der Chemiker erregen, dass Körper gleicher Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen könnten. Die erste dahin gehende Beobachtung hatte Liebig[1]) gemacht, welcher fand, dass die von ihm untersuchten knallsauren Salze in ihrer Zusammensetzung mit den cyansauren Salzen Wöhlers[2]) identisch seien, indess die denkbar grössten Differenzen in ihrem Verhalten aufwiesen. In den dieser Entdeckung folgenden Dezennien hatte sich nun die Anzahl der bekannten Isomerieen recht beträchtlich vermehrt. Es sahen sich daher die Chemiker der Aufgabe gegenüber gestellt, ein einheitliches System der organischen Chemie zu schaffen, welches allen Isomerieen in zufriedenstellender Weise gerecht würde. Hatte die Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs nun die Erkenntnis, dass die Kohlenstoffatome befähigt seien, sich mit einander in der mannigfaltigsten Weise zu verketten, für die weitaus meisten Isomerieen eine befriedigende Erklärung gegeben, hatte insbesonders Kekulés Benzolformel den Isomerieen der aromatischen Reihe[3]) in überraschend einfacher Weise Rechnung getragen, so blieb doch noch eine Anzahl von Isomerieen in Dunkel gehüllt. Einerseits waren es Verbindungen, welche bei völliger Gleichheit der chemischen Umsetzungen ausser kleinen Unterschieden in der Löslichkeit etc. besonders dadurch sich auszeichneten, dass sie in Lösung die Ebene des polarisierten Lichtstrahles in einem Falle nach

---

[1]) Ann. de chim. et phys. 24_{294}.

[2]) Pogg. Ann. 20_{369}.

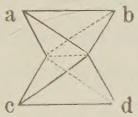
[3]) s. auch Ladenburg, Theorie der arom. Verbindungen.

rechts, im andern nach links ablenkten, und dass ihnen, falls sie zu krystallisieren vermochten, eine dem entsprechende hemiedrische Ausbildung der Krystalle zukam. Andrerseits musste man verschiedenen Körpern, welche eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoffatomen enthalten, die gleiche Strukturformel zuerkennen, obwohl die Reaktionen derselben oft in wesentlichen Punkten abwichen. Wir haben es zwei in den siebziger Jahren aufgestellten Hypothesen zu verdanken, wenn wir die Verhältnisse hier deutlich zu übersehen vermögen. Beide haben das Gemeinsame, dass sie die Notwendigkeit anerkennen, räumliche Gebilde, wie es doch die Molekeln zweifellos sind, durch räumliche Formeln zu veranschaulichen. Die vier Valenzen des Kohlenstoffs sind nach der Le Bel-Vant' Hoff'schen Theorie[1]) nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet, in dessen Centrum sich das Kohlenstoffatom selbst befindet. Unter dieser Voraussetzung ist es natürlich, dass Körper von der allgemeinen Konstitution $C(R_1)\,R_2R_3$ ebensowenig als von derjenigen $C(R_1)_2(R_2)$ Isomerie aufweisen können, wie sie zu Tage treten müsste, wenn die vier Kohlenstoffvalenzen in einer Ebene liegen; dagegen lässt die Hypothese den Fall einer Isomerie voraussehen, falls nämlich der Kohlenstoff mit vier verschiedenen Atomen resp. Atomgruppen verbunden ist, d. h. bei einem Körper, welcher nach dem allgemeinen Schema $CR_1R_2R_3R_4$ gebaut ist. Eine einfache geometrische Vorstellung besagt uns, dass ein Körper mit einem solchen »asymmetrischen Kohlenstoff« je nach der Gruppierung in zwei Formen existieren kann, welche sich, wie Bild und Spiegelbild, wie rechter und linker Handschuh verhalten. Und in der That, bei sämtlichen organischen Körpern, welche in Lösung auf die Ebene des polarisierten Lichstrahles drehend einwirken, ist der Nachweis zu führen gelungen, dass solchen Gebilden mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zukomme; und wenn bei selbst komplizierten Verhältnissen die Thatsachen die theoretische Spekulation bestätigt haben, wie es dank den Arbeiten Emil Fischers bei den Pentosen und Hexosen mit 3 und 4 asymmetrischen Kohlenstoffatomen der Fall ist, so wird die Hypothese beinahe zur Gewissheit.

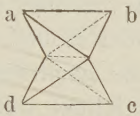
---

[1]) J. H. vant' Hoff: Dix années dans l'histoire d'une théorie.

Die Einführung der Tetraedermodelle hatte zur Folge, dass mit ihrer Hülfe auch die zweite, oben erwähnte Isomerieart, diejenige bei Aethylenderivaten, eine plausible Erklärung fand. Stellt man sich nach Wislicenus[1]) die Doppelbindung derartig bildlich vor, dass zwei Tetraëder sich in einer Kante berühren, so sind zwei raumisomere Modifikationen denkbar, wie es am übersichtlichsten die folgenden Projektionsformeln veranschaulichen:



I.



II.

Das chemische Verhalten solcher »geometrisch isomerer« Körper muss natürlich eine Funktion der Entfernung der Atomgruppen von einander sein; eine Verbindung, in welcher beispielsweise a und c Karboxylgruppen COOH entsprechen, wird dann zur Anhydridbildung neigen, wenn sie nach Konfiguration I gebaut ist, während sich das Verhalten der isomeren nicht anhydrisierbaren Modifikation durch die zweite Formel verdeutlicht. Gerade bei ungesättigten Dicarbonsäuren hat sich diese Betrachtungsweise als sehr fruchtbar erwiesen, und von dem Namen der beiden bestbekannten dieser Säuren ist die Bezeichnung malenoïde (für I) und fumaroïde Form (für II) entlehnt worden. Erweitert oder vielmehr verallgemeinert wurden diese Begriffe von Baeyer[2]), welcher die Isomerieen der Dicarbonsäuren hydrierter Ringe in der Weise erklärt, dass die Karboxyle eine verschiedenartige Stellung zur Ringebene einnehmen; und Baumann[3]) hat mit Erfolg diese Anschauungsweise auf die Isomerieen der polymeren Thioaldehyde, welche ebenfalls Ringsysteme darstellen, ausgedehnt.

Mit dem Kohlenstoff, dessen Isomerieverhältnisse ich im obigen kurz skizziert habe, teilt hauptsächlich nur noch ein Element, welches ihm auch in der Mannigfaltigkeit seiner

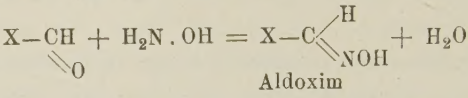
---

[1]) Über die räumliche Anordnung der Atome in organ. Molekülen. Leipz. 1887.

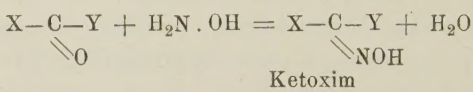
[2]) Ber. 23 Ref. 577.

[3]) Ber. 21 Ref. 2426.

Verbindungen nachsteht, die Fähigkeit, Isomerieen zu erzeugen. Das letzte Jahrzehnt hat eine Anzahl von Isomerieerscheinungen stickstoffhaltiger Verbindungen zu Tage gefördert, bei denen keine auf Kohlenstoffbindungen zurückführbare Erscheinungen die Ursache sein können, bei denen daher im Stickstoff selbst der Grund der Verschiedenheit gesucht werden muss. Besonders an Hydroxylaminderivaten hat man derartige Beobachtungen machen können. Das Hydroxylamin vereinigt sich, wie bekannt, sehr leicht mit Aldehyden und Ketonen zu charakteristischen Verbindungen, Oximen, welche nach ihrer Muttersubstanz als Aldoxime und Ketoxime bezeichnet werden:



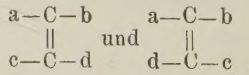
Aldoxim



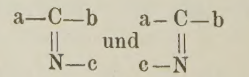
Ketoxim

(wovon X und Y beliebige Alkyle bedeuten mögen).

Diese Formeln lassen durch die Doppelbindung eine gewisse Ähnlichkeit mit Äthylenderivaten erkennen, sie lassen sich von diesen dadurch ableiten, dass an die Stelle einer Methingruppe $=CH-$ der ebenfalls dreiwertige Stickstoff $=N-$ tritt. Dadurch wurden Hantzsch und Werner[1]) zu einer kühnen Auffassung der bei den Oximen auftretenden Isomerieen angeregt: Genau, wie bei einer Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen eine Stereoisomerie eintreten kann, so müsste es analog bei einer Doppelbindung zwischen einem Kohlenstoff- und einem Stickstoffatom der Fall sein, d. h. den isomeren Konfigurationen



müssten die beiden analogen Konfigurationen



entsprechen.

[1]) Ber. 23,11.

Es könnten demzufolge zwei Aldoxime existenzfähig sein; in einem derselben würde sich dann das Hydroxyl der NOH-Gruppe dem Wasserstoff gegenüber befinden, während es im anderen Falle dem Alkyl gegenüber stünde.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-H \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N-OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5-C-H \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; OH-N \end{array}$$

Verfolgt man die Analogieen consequent weiter, so müssten auch für Körper mit zwei doppelt gegen einander gebundenen Stickstoffatomen Stereoisomerieen obwalten können

$$\begin{array}{l} N-a \\ \| \\ N-b \end{array} \qquad \begin{array}{l} N-a \\ \| \\ b-N \end{array}$$

Hier wäre also der völlige Ersatz von =CH— in Äthylenderivaten durch =N— repräsentiert.

In wie weit nun Theorie und Erfahrung im Einklang stehen, welche Verhältnisse in complizierteren Fällen Platz greifen und welche Eigentümlichkeiten und Regelmässigkeiten bisher aufgedeckt sind, dürfte sich wohl am besten an der Hand des z. Z. bekannten Thatsachenmaterials, aus welchem ich die prägnantesten und typischen Fälle hervorheben möchte, erkennen lassen.

I. Benzaldoxime.

$C_6H_5 . CH . NOH.$

Ausser dem gewöhnlichen, öligen Benzaldoxim lässt sich durch Schwefelsäure und viel leichter noch durch Salzsäure ein zweites festes Aldoxim, Isobenzaldoxim erhalten. Zuerst glaubte man, ein polymeres Produkt in Händen zu haben, indes erwiesen die Molekulargewichtsbestimmungen Beckmann's[1]) zur Evidenz, dass beiden Substanzen die einfache Formel zukommt. Derselbe suchte die Isomerie durch Strukturverschiedenheit zu deuten, indem er annahm, dass die Gruppe NOH nicht eindeutig sei; durch Alkylierungsversuche machte er es anscheinend glaubhaft[2]), dass dem einen die normale Gruppe =N. OH, dem Isokörper die ungewöhnlichere $\left\langle \begin{array}{l} NH \\ | \\ O \end{array} \right.$ zukäme. Hiermit steht jedoch durchaus nicht im

[1]) Ber. $22_{,429}$.

[2]) Ber. $22_{,1531}$.

Einklang das Verhalten gegen Phenylisocyanat, wie Goldschmidt[1]) beweisen konnte. Wurde die Isoverbindung thatsächlich die Formel $C_6H_5 . CH\langle{}^{NH}_{O}$ besitzen, so wäre es durchaus nicht einzusehen, warum das Phenylisocyanatadditionsprodukt $C_6H_5 . CH\langle{}^{N . CONHC_6H_5}_{O}$, ein harnstoffähnlicher Körper, dermassen leicht zersetzlich wäre, wie es thatsächlich der Fall ist. Auch spricht die ungemein grosse Leichtigkeit, mit welcher der genannte Körper in das Phenylisocyanat des gewöhnlichen Benzaldoxims durch eine Spur HCl übergeführt werden kann, gegen Strukturisomerie, während gerade diese leichte Überfuhrbarkeit sterisch isomeren Körpern eigen ist. War es so erwiesen, dass die NOH-Gruppe nicht in doppeltem Sinne reagiert, so bleiben nur die von Hantzsch[2]) befürworteten Formeln

$$\begin{array}{c} \text{I.} \\ H-C-C_6H_5 \\ \| \\ N-OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \text{II.} \\ H-C-C_6H_5 \\ \| \\ OH-N \end{array}$$

von denen die zweite für das Isobenzaldoxim, die labilere Form, passen dürfte, da hierdurch der leichte Zerfall in Benzonitril C_6H_5CN und Wasser eine Erläuterung findet.

II. Benzildioxime.

$$C_6H_5-C=(NOH) . C=(NOH) . C_6H_5.$$

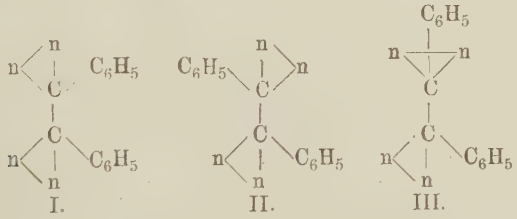
Die Theorie nach Hantzsch[3]) sagt für einen Körper obiger Zusammensetzung drei Formen voraus, welche sich durch die verschiedenartige Stellung der Hydroxyle unterscheiden:

$$\begin{array}{c} \text{I.} \\ C_6H_5C- \text{———} C-C_6H_5 \\ \| \qquad\qquad \| \\ NOH \quad OHN \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{II.} \\ C_6H_5-C---C-C_6H_5 \\ \| \qquad \| \\ OHN \quad NOH \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{III.} \\ C_6H_5 . C---C-C_6H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ OHN \quad OHN \end{array}$$

[1]) Ber. $22_{,3113}$.
[2]) Ber. $23_{,20}$.
[3]) Ebendas.

Damit stimmen die Thatsachen bestens überein, indem drei Benzildioxime bekannt sind; und die Reaktionen derselben erklären sich einfach dadurch, dass der einen Modifikation, welche eine ausgesprochene Neigung zur Anhydridbildung besitzt, die erste Formel entspricht, in welcher die Hydroxyle sich in unmittelbarer Nachbarschaft befinden, dass der beständigsten Modifikation die zweite Formel, diejenige der höchsten Symmetrie, zukommt, so dass dem dritten Dioxim die letzte Formel verbleibt. Die ersten, welche sich mit diesen interessanten Körpern beschäftigten, Victor Meyer und Auvers[1]), erkannten allerdings schon die Notwendigkeit an, dieselben als stereoisomer anzusehen, sie verlegten jedoch die Stereoisomerie nicht in die Stickstoffatome, wie Hantzsch, sondern schrieben dieselben den Kohlenstoffatomen zu. Victor Meyer ging von der Ueberlegung aus, dass wenn zwei Kohlenstoffatome durch eine Affinitätseinheit verbunden sind, dieselben nicht immer, wie van't Hoff[2]) es angenommen hatte, um diese Verbindungsaxe drehbar sein müssten; dass also bei einfacher Bindung zwei Verhältnisse obwalten könnten: ein normales mit freier Rotation und ein aussergewöhnliches, in welchem diese Rotation gehemmt sei. Dieser seltnere Fall sollte bei den Benzildioximen vorliegen, und diese nach folgendem Schema gebaut sein:



(n—n nach V. Meyers Vorschlag = NOH).

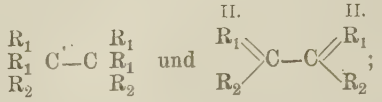
Diese Formeln erklären zwar das Verhalten der Benzildioxime gleich gut wie die Formeln, in denen Stickstoffisomerie angenommen wird; nichtsdestoweniger sind dagegen einzelne Bedenken[3]) erhoben worden, denen man eine gewisse Berechtigung nicht absprechen kann. Die V. Meyer'sche Hypothese decke sich nicht ganz mit der van't Hoff'schen

[1]) Ber. 21,791.

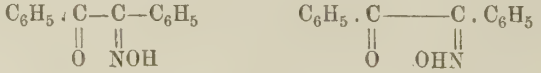
[2]) Van't Hoff-Herrmann, Braunschweig 1877. S. 12 u. 13.

[3]) Hantzsch, Ber. 23,14.

welche sonst kaum Lücken lasse, zumal ein zweites Beispiel einer solchen Abweichung von der Regel noch nicht gegeben sei. Nach den Anschauungen V. Meyers könnte die Isomerie statthaben bei Körpern der allgemeinen Zusammensetzung:



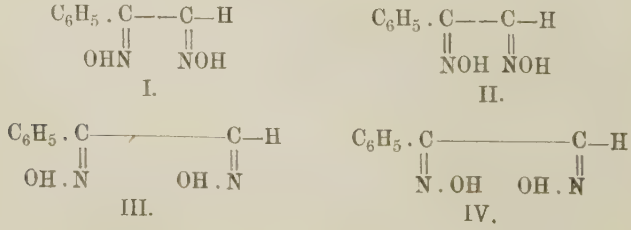
während die letztere den Benzildioximen entspricht, könnte die erstere z. B. der Tetramethylbernsteinsäure genügen; jedoch hat sich gerade das Auftreten zweier angeblich isomerer Tetramethylbernsteinsäuren als Strukturisomerie entpuppt. Am meisten aber widerspreche der V. Meyer'schen Hypothese die Thatsache, dass nur zwei Benzilmonoxime existieren, während nach derselben die Existenz von dreien vorausgesehen ist, wie die obigen Formeln erkennen lassen, wenn man in ihnen die n—n genannte NOH-Gruppe gegen ein Sauerstoffatom vertauscht. Nimmt man jedoch auch bei den Benzilmonoximen Stickstoffisomerie an, so sind theoretisch eben nur zwei Formen denkbar:



III. Phenylglyoxime.

$C_6H_5 . C(NOH) . C(NOH)H.$

Im Anschluss an die Benzildioxime, welche auch als Diphenylglyoxime aufgefasst werden können, mögen die Monophenylglyoxime Erwähnung finden. Auf Grund theoretischer Erwägung sind hier wegen der Asymmetrie des Baues sogar 4 Isomere denkbar.



Russanow[1]) hat zwei gut charakterisierte Isomere in Händen gehabt und die Existenz eines dritten indirekt beweisen können, während die Existenz eines vierten kaum wahrscheinlich ist, da die Konfiguration III die Gruppierung CH
‖
OHN enthält, welche bisher nur an aromatischen und nicht an fetten Aldehyden beobachtet wurden, mithin jedenfalls in diesen ungemein labil ist.

IV. Ketoxime.

X . C(NOH) . Y.

Die Isomerien der Ketoxime[2]) sind deshalb interessant, weil bei denselben sich eigenartige Regelmässigkeiten im Einfluss der Gruppen auf die Stabilität ergeben haben. Die Charakterisierung fetter Ketoxime als solcher war aus dem Grunde nicht angängig, weil dieselben samt und sonders Flüssigkeiten darstellen; sie geben jedoch stets zwei Reihen von Spaltungsprodukten, aus denen einerseits der Schluss gezogen werden kann, dass zwei Stereoisomere vorliegen und aus denen ferner Gesetzmässigkeiten folgender Art resultierten: »Von den Konfigurationen

$$CH_3-C(=NOH)-C_nH_{2n+1} \quad \text{und} \quad CH_3-C(=OHN)-C_nH_{2n+1}$$

ist die erstere weitaus begünstigt, d. h. von allen Alkoholradikalen besitzt bei Ketoximen das Methyl die am stärksten abstossende Wirkung auf die Hydroxylgruppe. Die an sich begünstigte Konfiguration wird noch um so begünstigter, je mehr die zweite Alkylgruppe wächst.« Weitere Untersuchungen von Smith[3]) nach dieser Richtung haben bei Ketoximen der aromatischen Reihe ähnliche Ergebnisse geliefert. Das als Seitenkette in aromatischen Resten befindliche Methyl übt ebenfalls eine abstossende Wirkung auf das Hydroxyl der NOH-Gruppe aus; wächst die Seitenkette, d. h. entfernt sich das Methyl, so nimmt die abstossende Wirkung ab.

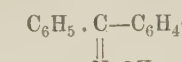
---

[1]) Berichte 24,3497.

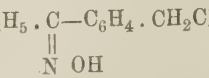
[2]) Hantzsch, Ber. 24,4018.

[3]) Ber. 24,4025.

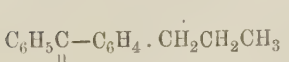
Hand in Hand geht damit die Erscheinung, dass Isogruppen, welche 2 Methylgruppen enthalten, eine weitaus stärkere Abstossung bewirken. Es ist daher



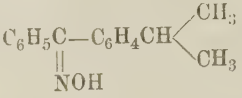
I. sehr labil.



II. wenig labil.



III. sehr stabil.



IV. viel labiler als II u. III.

Auch die Wirkung von Halogenen, Hydroxylen, Ammoniakresten wurde in das Bereich der Untersuchungen gezogen, ebenso wie der Einfluss der Stellung der Benzolkernsubstituenten. Es würde jedoch zu weit führen, alle Einzelheiten hier wiederzugeben.

V. Nitramid und untersalpetrige Säure.

$H_2N_2O_2$.

Diese eigenartige Isomerie bietet aus zweierlei Gründen Interessantes. Sie repräsentiert einerseits den Fall einer auf Doppelbindung zweier Stickstoffatome beruhenden Isomerie und giebt uns gleichzeitig ein Beispiel einer rein anorganischen Isomerie. Für den erstgenannten Fall, die Stereoisomerie bei doppelt gegen einander gebundenen Stickstoffatomen, liesse sich eventuell eine ganze, grosse Körperklasse anführen, indem die neuerdings bekannt gewordenen Isomerieen in der Diazoreihe[1]) eine leicht fassliche Erklärung durch die Annahme sterischer Verhältnisse finden. Indes sind die Akten hierüber[2]) noch nicht abgeschlossen und es dürfte voreilig sein, ein allgemeines Urteil z. Z. abzugeben. Was nun die oben erwähnten Verbindungen $H_2N_2O_2$ anbetrifft, so ist die eine derselben, die untersalpetrige Säure, in Form ihrer Salze, welche durch Reduktion von Nitriten mittels Natrium-Amalgam

---

[1]) Hantzsch, Ueber Stereoisomerie von Diazoverbindungen Ber. 27,1702; über stereoisom. Benzoldiazosulfonate Ber. 27,1726 2099 3527; über Stereoisomerie bei Diazoamidoverbindungen Ber. 27,1857.

Hantzsch u. O. W. Schulze, Stereoisomerie bei Diazocyaniden Ber. 28,666 etc.

[2]) Siehe bes. Bamberger Ber. 27,679 914 2582 2930, Ber. 28,444 826 1218, Ber. 29,446 1383.

leicht zu erhalten sind, schon seit längerer Zeit bekannt[1]); durch neuere Arbeiten wurde die Säure in freiem Zustande isoliert[2]) und derselben die Formel OHN=NOH zuerteilt. Das Isomere ist von Thiele[3]) aus Nitrourethan gewonnen worden und hat von ihrem Entdecker die Konstitution NO_2NH_2 erhalten, welche es als Amid der Salpetersäure, Nitramid kennzeichnet. Diese Formel ist von Hantzsch[4]) mit Gründen zurückgewiesen, deren Stichhaltigkeit einleuchtet. Das sogen. Nitramid charakterisiert sich durch seine saure Reaktion, sowie durch sein Leitvermögen als ausgesprochene Säure, damit ist die Formel NO_2NH_2 unvereinbar, da die Amide selbst der stärksten Säuren neutral reagieren und nur ein ganz minimales Leitvermögen besitzen. Ferner löst sich dasselbe in gewissen organischen Solventien, in denen echte Amide unlöslich sind, leicht auf. Und drittens ist wohl der leichte spontane Zerfall in Stickoxydul $\begin{matrix} N{=}N \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{matrix}$ welchen beide Körper, nur graduell verschieden, erleiden, bloss mit der Hydroxylform OHN=NOH vereinbar, während die Amidformel die Erklärung für denselben schuldig bleibt. Demzufolge befürwortet Hantzsch die Stereoisomerie bei der Verbindung und giebt der leichter zu $\begin{matrix} N{=}N \\ \diagdown O \diagup \end{matrix}$ anhydrisierbaren Form, dem Nitramid die malenoïde Konfiguration, so dass die fumaroïde der untersalpetrigen Säure verbleibt.

$$\begin{matrix} N{-}OH \\ \| \\ OH{-}N \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} N{-}OH \\ \| \\ N{-}OH \end{matrix}$$

untersalpetrige Säure **Nitramid.**

Hat sich also schon ein ziemlich reiches Beweismaterial für die Annahme einer relativen Stickstoffisomerie, analog der Malein- und Fumarsäureisomerie herbeischaffen lassen, so sind die Thatsachen bisher spärlicher geblieben, um die Existenz eines asymmetrischen Stickstoffes zu beweisen, welcher dem asymmetrischen Kohlenstoff vollkommen entspräche. Es müsste, falls die Analogie zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in dieser Hinsicht vollkommen wäre, das Vermögen,

---

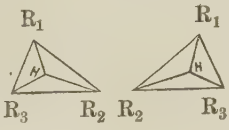
1) Divers. Lond. R. Soc. Proc. $19_{,425}$.

2) Tanatar, Ber. $29_{,1039}$ u. Hantsch, Ber. $29_{,1394}$

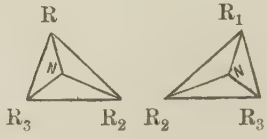
3) Ann. $288_{,273}$.

4) Ann. $292_{,340}$.

in optisch aktiven Isomeren auftreten zu können, wie es Körpern der allgemeinen Zusammensetzung $CHR_2R_2R_3$ zukommt, ebenso Körpern der Zusammensetzung $NR_1R_2R_3$ eigen sein. Der Isomerie zwischen



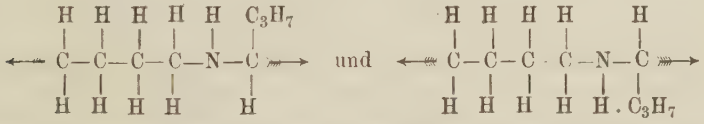
müsste eine solche zwischen



entsprechen, wobei das Stickstoffatom an die Stelle der vierten Valenz des Kohlenstoffes, in eine Tetraëderecke tritt. Eine optische Aktivität ist nun bei Stickstoffverbindungen, welche keinen asymmetrischen Kohlenstoff enthalten, bisher nicht beobachtet worden, dagegen sind Isomerieverhältnisse bekannt geworden, in denen ein Zusammenwirken von Kohlenstoff- und Stickstoffisomerie mehr als wahrscheinlich ist. Das meiste, was wir über diese Beziehungen wissen, haben wir Ladenburg zu verdanken. Während seiner umfassenden Arbeiten über Alkaloïde stiess derselbe auf Erscheinungen, welche eben nur mit Hilfe des asymmetrischen Stickstoffes im obigen Sinne zu erklären sind. Ladenburg[1]) fand nämlich, dass beim Destillieren von salzsaurem d-Coniin mit Zinkstaub ausser anderen Produkten eine Base von der empirischen Zusammensetzung des Coniins entstand, welche bei grösster Ähnlichkeit des Siedepunktes und anderer Eigenschaften eine bedeutend kleinere Rechtsdrehung als d-Coniin zeigte und ausserdem ein in Alkohol-Äther absolut unlösliches Platinat ergab. Allen Einwendungen gegenüber konnte Ladenburg den Nachweis führen, dass das Isoconiin, wie er die Base benannte, ein Individuum sei, obwohl sie im Zustande völliger Reinheit nicht isoliert werden konnte, und erbrachte ausserdem im Isopipecolin[2]) ein völliges Analogon zum Isoconiin. Als ein drittes Beispiel für eine Isomerie, welche einer Erklärung

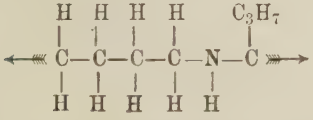
[1]) Ber. $26_{,854}$.
[2]) Ber. $26_{,860}$, $27_{,853}$.

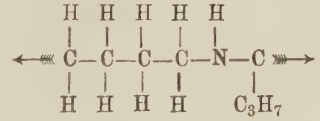
durch die bisherigen Anschauungen ermangelte, fand Ladenburg die Existenz zweier Methylimide der Benzoylweinsäure.[1]) Um sich eine Anschauung von der Art der Doppelwirkung der Kohlenstoff- und Stickstoffisomerie zu machen, seien hier die Einzelheiten der Ladenburg'schen Hypothese[2]) wiedergegeben. Dieselbe geht von der Voraussetzung aus, dass im Piperidinring und ähnlichen Gebilden die ringbildenden Atome und die dazu nötigen Valenzen in einer Ebene, der Ringebene, liegen, während die Wasserstoffatome und die dritte, die »räumliche« Stickstoffvalenz sich ausserhalb derselben befinden. Alsdann leuchtet ein, dass bei Ersatz nur eines Wasserstoffatoms durch eine beliebige Gruppe eine Modifizierung der Verhältnisse insofern eintreten kann, als eben diese Gruppe mit der räumlichen Stickstoffvalenz entweder auf derselben oder auf der entgegengesetzten Seite der Ringebene sich befinden kann. Um diese Verhältnisse schematisch darzustellen, sei angenommen, dass der Ring an einer Stelle aufgeschnitten und auf die Ebene des Papiers projiziert sei. Unter der ganz willkürlichen Annahme, dass den länger bekannten d-und l-Coniin die erste Stellung entspreche, die man nach Baeyer auch als cis-Stellung bezeichnen könnte,



und

würde alsdann den beiden Isoconiinen (deren Rechtsform nur bekannt ist), die Transstellung zukommen:





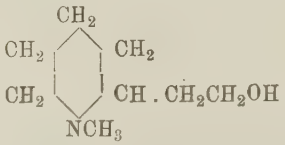
Daraus würde sich auch das geringe Drehungsvermögen des Isoconiins vortrefflich erklären, da jetzt die Wirkung der asymmetrischen Atome entgegengesetzt ist und das Drehungsvermögen als Differenz erscheint.

Die Geschichte des asymmetrischen Stickstoffs schien in ein neues Stadium zu treten, als sich Anzeichen für das Auf-

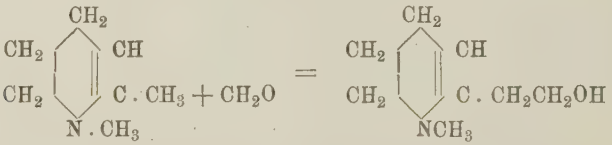
---

[1]) Ber. 29,2716.
[2]) Ber. 26,862.

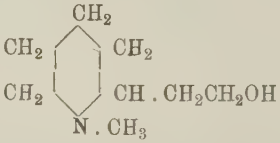
treten einer Stickstoffisomerie[1]) bei racemischen Körpern, welches Ladenburg als wahrscheinlich vorausgesagt hatte, bemerkbar machten. Ladenburg[2]) hatte gelegentlich seiner Untersuchungen, die die Aufklärung der Konstitution des Tropins und dessen Synthese bezweckten, aus Picolin ein ν-Methyl-α-pipecolylalkin erhalten, dessen Konstitution sicher durch beifolgende Formel ausgedrückt wird.



Lipp[3]) gelangte nun zu einem Körper von ebenderselben Zusammensetzung auf einem andern Wege. Er condensierte ν-Methyltetrahydropicolin, welches er aus α-Brombutylmethylketon und Methylamin erhalten hatte, mit Formaldehyd. Hierfür stellte er die Reaktionsgleichung auf



welche allgemein acceptiert wurde, da die Anlagerung von Formaldehyd an eine Methylgruppe zahlreiche Analogieen hat. Er löste sodann die Doppelbindung im Kondensationsprodukt durch Wasserstoffaddition und erhielt so einen Körper, der mit dem Ladenburg'schen indentisch sein musste.

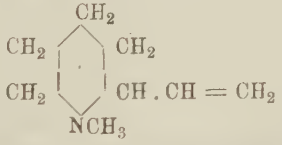


In den Eigenschaften dieser Körper zeigten sich jedoch ganz beträchtliche Differenzen. Ladenburg war daher berechtigt, nachdem er die Einwände Lipps bezüglich der Reinheit seines Alkins entkräftet hatte, die Isomerie dem Stickstoff zuzuschreiben und in diesen beiden Alkinen Stützen für seine Theorie zu sehen.[4]) Um neues Beweismaterial zu

[1]) Ber. $29_{,2719}$.
[2]) Ber. 24_{1622}.
[3]) Ber. $25_{,2199}$, Ann. $294_{,135}$.
[4]) Ann. $295_{,374}$.

schaffen, liess er es sich angelegen sein, die nächsten Homologen beider Körper teils selbst darzustellen, teils durch seine Schüler darstellen zu lassen. So erhielt Ladenburg[1]) das seiner Methylverbindung entsprechende Äthylderivat, während Krügel[2]) die Äthylverbindung nach Lipp darstellte. In der vorliegenden Arbeit sind die Untersuchungen über die propylierten Basen beider Reihen enthalten, und die Ergebnisse weiterer diesbezüglicher Arbeiten werden in Kürze von anderen Schülern Ladenburgs veröffentlicht werden. In allen Fällen traten immer wieder die Differenzen der Körper beider Reihen, bald in stärkerem, bald in etwas abgeschwächterem Masse hervor und sprachen zu Gunsten der Ladenburg'schen Hypothese.

Indessen hat Herr Geheimrat Ladenburg nach Abschluss dieser Arbeit selbst Bedenken gegen die Stereoisomerie der Pipekolylalkine erhoben und hat hierzu in einem Kolloquium folgende auf Grund von Experimentaluntersuchungen aufgestellte Ansichten geäussert, die ich mit seiner gütigen Erlaubnis hier wiedergebe: »Das ν-Methyl-α-pipekolylalkin Lipps spaltet durch Salzsäure Wasser ab. Besässe es thatsächlich die oben beschriebene Formel, so müsste das wasserärmere Produkt die Formel

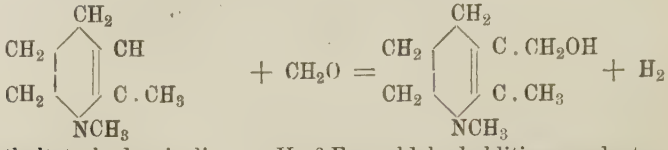


erhalten. Wird dasselbe reduziert, so muss ein ν-Methyl-α-äthylpiperidin entstehen; wird nun in diesem die am Stickstoff befindliche Methylgruppe rückwärts durch Wasserstoff substituiert und andrerseits der Piperidinring in den Pyridinring zurückverwandelt, so muss ein α-Äthylpyridin resultieren, welches bei der Oxydation die Pyridin-α-monocarbonsäure, Picolinsäure liefert. Es wurde jedoch thatsächlich die β-Monocarbonsäure, Nicotinsäure, erhalten, woraus zur Evidenz hervorgeht, dass der Formaldehyd nicht in die α-, sondern in die β-Stellung hineingetreten ist, dass bei den Pipekolyl-

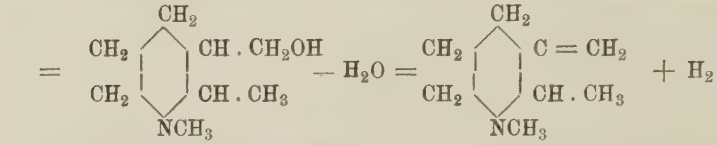
[1]) Chem. Zeit. XXI, 800 Ref. über die 69. Naturforscherversamml. in Braunschweig.

[2]) Synthese einiger am Stickstoff äthylierter Pyridinderivate. Diss Bresl. 1897.

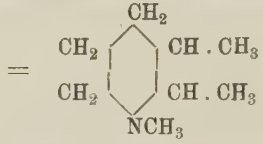
alkinen nicht also Stereoisomerie, sondern Strukturisomerie vorliegt. Alsdann bleibt aber die Frage offen, warum nicht eine α-β-Pyridindicarbonsäure schliesslich resultierte. Denn wenn der Formaldehyd in die β-Stellung des ν-Methyltetrahydropicolins hineintritt, so kommen den Zwischenprodukten folgende Formeln zu:



I. ν-Methyltetrahydropicolin. II. β-Formaldehydadditionsproduct.



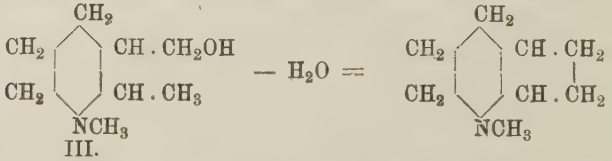
III. ν-Methyl-α-Pipecolyl-β-alkin. IV. Wasserärmeres Product aus III.



V. ν-Methyl-α-β-dimethylpiperidin.

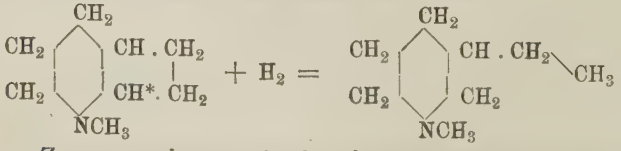
Aus der Formel V ist dann ersichtlich, dass eine α-β-Pyridindicarbonsäure entstehen müsste.

Vielleicht lösen sich die Schwierigkeiten, wenn die H_2O Abspaltung aus III in anderer Weise verläuft.



III.

und wenn man die unter Wasserstoffaufnahme stattfindende Aufspaltung des intermediär gebildeten Ringes an der mit einem Sternchen befindlichen Stelle annimmt:

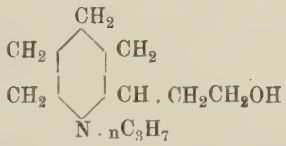


Der Zusammenhang mit der β-Pyridinmonocarbonsäure ist dann leicht einzusehen.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial für die drei ersten der im Folgenden beschriebenen Verbindungen diente das von Ladenburg[1]) zuerst dargestellte Pipecolylalkin, welches durch Reduktion von Picolylalkin vermittels Natrium und Alkohol erhalten wird. Der eben genannte Körper bildet das Hauptprodukt der Einwirkung von Formaldehyd auf Picolin unter Druck bei gesteigerter Temperatur (135—140°). Zur Verwendung gelangte diejenige Fraktion des Pipecolylalkins, welche bei 226—229° überging und zur Reinigung noch einmal der Destillation unterworfen wurde.

I. *v*-n-Propyl-*α*-pipecolylalkin.



Um den Imidwasserstoff des Pipecolylalkins durch die Normalpropylgruppe zu ersetzen, wurde zuerst dasselbe der Einwirkung von Propylkaliumsulfat[2]) überlassen. Letzteres wurde von mir nach folgender Methode dargestellt. Gleiche Molekeln von käuflichem Normalpropylalkohol und conc. Schwefelsäure wurden mit einander gemengt und auf dem Wasserbade eine Stunde erwärmt; nach dem Erkalten wurde das Gemisch unter Vermeidung starker Erwärmung mit der 3—4 fachen Menge Wasser versetzt und sodann mit eisgekühlter Kalilauge vorsichtig neutralisiert. Das zur Trockne eingedampfte Salzgemisch wurde mit Alkohol extrahiert, und so normalpropylschwefelsaures Kali als etwas gelbliches,

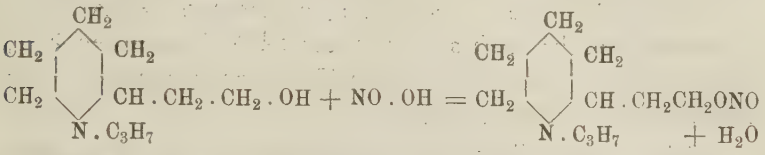
[1]) Berichte $22_{,2583}$.
[2]) analog der Methylierung Ber. $24_{,1622}$.

lockeres, sehr hygroskopisches Pulver erhalten. Die Ausbeute betrug 38 % und liess sich durch Änderung der Mengenverhältnisse nicht steigern. Der Versuch wurde nun in folgender Weise geleitet: 10 g Pipecolylalkin wurden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 70 g propylschwefelsaurem Kali in 300 g Wasser zuerst auf dem Wasserbade erwärmt; da die Reaktion aber anscheinend sehr langsam vor sich ging, wurde die Lösung auf dem Drahtnetze zum Kochen erhitzt. Jedoch erst nach 60 stündigem Erhitzen und nach Zugabe weiterer 40 g alkylschwefelsauren Salzes wurde eine völlige Umsetzung erreicht, d. h. war Neutralität eingetreten. Die Gleichung, die den Verlauf der Reaktion ausdrückt, lautet folgendermassen:

$$2\,C_7H_{14}O\,.\,NH + 2\,C_3H_7KSO_4 =$$
$$(2\,C_7H_{14}O\,.\,NC_3H_7)H_2SO_4 + K_2SO_4$$

Ein Teil der sekundären Ausgangsbase findet sich noch unverändert vor; vermutlich, weil das Propylkaliumsulfat teilweise nach der Gleichung $C_3H_7KSO_4 + HOH = C_3H_7OH + HKSO_4$ zerfällt, das saure, schwefelsaure Salz das Pipecolylalkin neutralisiert und so dem Alkylieren entzieht. Die Trennung der sekundären und tertiären Base wurde auf folgende Weise bewerkstelligt. Man filtriert die Lösung von etwas auskrystallisiertem K_2SO_4 ab und macht sie sehr stark alkalisch. Hierauf schüttelt man mit Äther aus, bis derselbe nur mehr Spuren aufnimmt. Ein fünfmaliges Schütteln führte meistens zum Ziel. Dem Äther werden sodann unter sehr guter Kühlung die Basen mit verdünnter Schwefelsäure entzogen, und die schwefelsaure Lösung mit einem Überschuss von KNO_2 versetzt, um das Pipecolylalkin in seine Nitrosoverbindung zu überführen. Man wendet mit Vorteil soviel Nitrit an, als ob sich die sekundäre Base unverändert erhalten hätte. Beim Eintragen desselben trübt sich die Flüssigkeit stark, und es entsteht eine dunkelviolette-braune Färbung, welche indessen beim Erwärmen auf dem Wasserbade bald einer hellgelben weicht. Nach einstündigem Erhitzen ist auch die Lösung völlig klar geworden. Ist sie erkaltet, so wird sie reichlich mit Äther ausgeschüttelt, bis derselbe kein Nitrosamin, $C_7H_{14}O = N\,.\,NO$, mehr aufnimmt, und nach Zusatz einiger ccm conc. Schwefelsäure auf dem Drahtnetz

mehrere Stunden gekocht. Durch das Kaliumnitrit, resp. die salpetrige Säure, kann nämlich die Alkoholgruppe des Alkins esterifiziert werden,



jedoch wird der gebildete Salpetrigsäureester durch Kochen mit mässig concentrierter Schwefelsäure wieder zerstört. Die Zersetzung ist aber anscheinend etwas tiefergehend, denn ausser dem Auftreten eigentümlich nach Malz und ähnlich riechender saurer Dämpfe machte sich stets eine intensive Bräunung bemerkbar. Nach 2—3 stündigem Kochen hört das Entweichen saurer Dämpfe auf; man lässt erkalten, macht stark alkalisch und entäthert wiederum. Die Hauptmenge Äther wird auf dem Wasserbade abdestilliert, und die Base, in wenig Äther gelöst, mit geschmolzenem K_2CO_3 in der Wärme getrocknet. Es erwies sich stets als sehr vorteilhaft, so gelinde zu erwärmen, dass der Äther gerade noch perlte. Nach eintägigem Trocknen wurde destilliert, wobei nur ca. 2 gr vom Siedepunkte 246—248° resultierten.

Dass die Base in völliger Reinheit vorlag, bewies die Analyse:

0,1376 gr gaben 0,3528 gr CO_2 und 0,15275 gr H_2O
0,2094 gr gaben 15,7 ccm N bei 23° und 754,5 mm

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{21}NO$	I.	II.
C = 70,18	69,93	
H = 12,28	12,33	
N = 8,20		8,65

Weit schneller, bequemer und in besserer Ausbeute wurde dieselbe erhalten, als ich das Propylkaliumsulfat durch Propyljodid ersetzte. 13 gr Pipecolylalkin wurden mit Normalpropyljodid in geringem Ueberschusse versetzt; eine mässige Wärmeentwicklung legte von der Einwirkung Zeugnis ab. Zur Vollendung der Reaktion wurde in normalpropylalkoholischer Lösung gekocht, bis dieselbe neutral reagierte. Dies trat nach $2^1/_2$ Stunden ein. Der Alkohol und das überschüssige Jodid wurden abdestilliert, und die Reaktionsmasse

durch halbtägiges Trocknen bei 105° von den letzten Anteilen dieser Beimengungen befreit. In gleicher Weise, wie oben angegeben, wurde die Reinigung vorgenommen. Bei der Destillation stieg nach einigen Tropfen Vorlauf das Thermometer sehr rasch auf 244°, bis 246° destillierten 3 gr, und bei diesem Punkte blieb die Temperatur constant. Die Gesamtausbeute betrug 6 gr.

Die Base stellt frisch destilliert eine sehr zähe, ganz schwach gelbliche Flüssigkeit dar, welche bei — 14° noch nicht erstarrt, aber kaum noch fliesst. Selbst im eingeschmolzenen Rohr färbt sie sich nach einiger Zeit dunkel. In der Kälte ist ein nur schwacher Pyridingeruch bemerkbar, der in der Wärme prägnanter hervortritt. Sie reagiert kräftig alkalisch und bildet mit Salzsäure schwache Nebel. Im Wasser ist sie schwer löslich; die kaltgesättigte Lösung trübt sich beim Erwärmen, eine Reaktion, die fast allen Pyridinbasen eigen ist.

Die Analyse, zu welcher die zweite Fraktion (246°) werwendet wurde, lieferte folgende Daten:

0,14455 gr gaben 0,3715 gr CO_2 und 0,1639 gr H_2O.
0,1911 gr gaben 13,95 ccm N bei 22°,5 und 752,2 mm.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{21}NO$	I	II
C=70,18	70,10	
H=12,28	12,61	
N= 8,20	8,72	

Das spez. Gew. ergab sich bei 20°, bezogen auf Wasser von 4° zu 0,9578.

Die Charakterisierung der Base wurde sehr erschwert durch die Eigentümlichkeit, keine krystallisierbaren Salze und Doppelsalze zu bilden. Sie teilt dieselbe mit allen von mir untersuchten Pipecolylalkinen, in denen sich am Stickstoff höhere Alkylgruppen befinden.

Das Chlorid hinterblieb sowohl beim Eindampfen als beim langsamen Verdunsten seiner Lösung als dicker Syrup, der selbst durch monatelanges Stehen im Exsikkator nicht krystallinisch ward. Desgleichen das Platindoppelsalz, welches in wässriger als auch alkoholischer Lösung dargestellt wurde;

ein Krystallsplitter eines ähnlich konstituirten Platinats vermochte ebenfalls keine Wirkung hervorzubringen. Das Golddoppelsalz fiel beim Hinzugiessen wässriger Goldchloridlösung zur wässrigen Lösung des Chlorids als schweres gelbes Oel aus, welches in ziemlich viel säurehaltigem Wasser löslich ist, stets jedoch wieder als nicht erstarrendes Oel sich niederschlägt. Ganz dieselben Eigenschaften zeigte das Doppelsalz mit Quecksilberchlorid. Hierbei wurden die Bedingungen in soweit modificiert, als sowohl mit kaltgesättigter wie auch heissgesättigter Lösung gefällt wurde. Die Wirkung ist jedoch die gleiche.

Dagegen gelang es, aus dem Chlormethylat zwei krystallisierte Salze darzustellen. Propylpipecolylalkin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmetyl in methylalkoholischer Lösung zusammengegossen. Es entsteht eine starke Erwärmung, nach zweistündigem Stehen ist Neutralität eingetreten. Das syrupös bleibende Jodmethylat wird durch frisch zubereitetes AgCl in das Chlormethylat übergeführt. Letzteres bildet ebenfalls einen dicken Syrup, aus welchem sich beim längeren Stehen im Schwefelsäurevakuumexsikkator nur in sehr geringer Menge Kryställchen absetzten.

Quecksilberdoppelsalz.

$(C_7H_{14}ON \cdot C_3H_7 \cdot CH_3Cl) \cdot 6HgCl_2$

Dasselbe fiel als weisser Niederschlag aus, als eine kaltgesättigte $HgCl_2$ Lösung zur wässrigen Chlormethylatlösung hinzugefügt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem siedendem Wasser bildete es stark glänzende kleine Rhomboëder mit beinahe rechten Winkeln. Der Schmelzpunkt liegt nicht scharf bei 156—157°. Einige Grad vorher sintert es, und bei 170° tritt Schwärzung und Zersetzung ein. Dass ein Salz obiger Zusammensetzung vorlag, bewies die Quecksilberbestimmung:

0,3890 gr gaben 0,2919 gr HgS, bei 105° getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
Hg	64,97	64,69

Platindoppelsalz.

$(C_7H_{14}ONC_3H_7 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$.

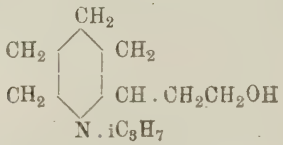
Beim Verdunsten der gemischten wässrigen Lösungen der Komponenten im Vacuum schieden sich schöne dunkel-

gelbe reguläre Krystalle aus, an denen ausser besonders grossen Oktaedern Würfel und Ikositetraeder, sowie deren Kombinationen beobachtet werden konnten. Nach dem Waschen mit Äther-Alkohol bildete das Salz ein orangerotes Krystallpulver, welches bei 185° sich schwärzt und scharf bei 194°,5 unter starkem Aufschäumen schmilzt. Die Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,0867 gr gaben 0,0220g Pt.

	Berechnet	Gefunden
Pt	25,02	25,36

II. ν-iso-Propyl-α-pipecolylalkin.



Die Darstellung dieser Verbindung mit Hilfe des alkylschwefelsauren Salzes war schon aus dem Grunde nicht angängig, weil es nicht gelang, Isopropylalkohol in seinen sauren Schwefelsäureester, die Isopropylschwefelsäure, überzuführen. Alle diesbezüglichen Versuche seheiterten; das Gemenge von H_2SO_4 und iC_3H_7OH zersetzte sich stets unter Bildung stechend riechender, violetter oder brauner Öle. Es bewährte sich wiederum die andere Methode: Kochen von Pipecolylalkin mit Isopropyljodid in isopropylalkoholischer Lösung; nur dauerte die Umsetzung hier 6 Stunden (gegenüber $2^1/_2$ bei der Normalverbindung), wahrscheinlich, weil die Siedepunkte der Isoverbindungen niedriger liegen als diejenigen der Normalkörper. Die Verarbeitung wurde in genau derselben Weise durchgeführt, wie S. 19 angegeben ist. Bei der Destillation war kein ganz konstanter Siedepunkt zu beobachten, zwischen 235 und 239° ging die Hauptmenge über. Die Analyse bewies auch, dass der Körper nicht rein vorlag.

0,1636 gr gaben 0,1820 gr H_2O und 0,4159 gr CO_2.
0,2618 gr gaben 19 ccm N bei 20° und 768 mm.

Berechnet für	Gefunden	
$C_{10}H_{21}NO$	I	II
C=70,18	69,37	
H=12,28	12,36	
N= 8,20		8,39

Nach abermaligem, eintägigem Trocknen in der Warme uber geschmolzenem K_2CO_3 wurde eine zweite Destillation vorgenommen, der Siedepunkt lag jedoch innerhalb noch weiterer Grenzen als beim ersten Destillieren. Drei Fraktionen wurden gesondert aufgefangen: I 233/36, II 236/37, III 237/40 und die mittlere zur Analyse verwendet. Es wurden jedoch fast dieselben Werte wie oben erhalten.

0,1460 gr gaben 0,1599 gr H_2O und 0,3716 gr CO_2.

Berechnet	Gefunden
C=70,18	69,42
H=12,28	12,16

Welcher Art die Verunreinigungen sind, vermag ich nicht anzugeben. Möglich wäre es, dass unverändertes Pipecolylalkin sich dabei befände; der zu gering gefundene Kohlenstoffgehalt deutet darauf hin (für Pipecolylalkin C= 65,1%).

In ihren Eigenschaften, besonders was Salzbildung anbetrifft, gleicht die Base in allen Stücken der erst beschriebenen. Sie neigt nicht so sehr zum Nachdunkeln und besitzt bei —14° eine etwas grössere Fluidität als diese. Das spez. Gewicht wurde bei 20° ermittelt zu 0,9597, bezogen auf Wasser von 4°.

Salze in analysierbarer Form liessen sich, wie beim Normalpropylpipecolylalkin nur vom Chlormethylat herstellen. 2 gr Isopropylpipecolylalkin wurden in Holzgeist gelöst und mit überschüssigem Jodmethyl einige Tage sich selbst überlassen, das dann neutral reagierende Gemisch eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, und mittels Ag Cl das entstandene Jodid in die Chlorverbindung übergefuhrt. Letztere bildete einen zähen, goldgelben Syrup, der nicht die geringste Neigung zum Krystallisieren zeigte.

Das

Quecksilberdoppelsalz

$(C_7H_{14}ON \cdot iC_3H_7 \cdot CH_3Cl) \cdot 6\ HgCl_2$

setzte sich als schwerer Niederschlag zu Boden, als eine mässig concentrierte Lösung des Chlormethylats mit einer in der Hitze beinahe gesättigten Sublimatlösung versetzt wurde, welche die auf 6 Molekeln berechnete Quecksilberchloridmenge enthielt. Der Niederschlag wurde gründlich mit kaltem Wasser ausgewaschen und sodann aus heissem Wasser unter Zusatz

weniger Tropfen verd. Salzsäure umkrystallisiert. Schneeweisses, glänzendes Pulver, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehend. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 198°, nachdem vorher Schwärzung eingetreten ist. Die Quecksilberbestimmung ergab mit theoretischer Genauigkeit, dass ein Körper obiger Zusammensetzung vorlag.

0,3566 gr gaben 0,2687 bei 110° getrocknetes HgS

Berechnet für	Gefunden
$C_{11}H_{24}NOCl \cdot 6\,HgCl_2$	
Hg 64,97	64,96

Das

Platindoppelsalz

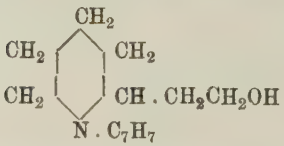
$(C_7H_{14}ON \cdot {}_iC_3H_7 \cdot CH_3Cl)_2\,PtCl_4$

krystallisierte aus der mit der erforderlichen Menge Platinchlorid versetzten Lösung beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure (zuletzt über Natronkalk) in sehr scharf ausgebildeten hellgelben durchsichtigen Oktaëdern. Nach dem Waschen mit Äther-Alkohol hinterblieb ein gelbrotes Pulver, welches zur Analyse bei 110° getrocknet wurde. Schmelzpunkt 182°.

0,19635 gr gaben 0,0489 gr Pt

Berechnet für	Gefunden
$(C_{11}H_{24}NOCl)_2\,PtCl_4$	
Pt 25,02	24,90

III. Benzyl-α-pipecolylalkin.



Bei der Darstellung dieser Base gelangte das aus Brom und Toluol leicht zu gewinnende Benzylbromid zur Anwendung. Pipecolylalkin und Benzylbromid wurden in molekularen Mengen zusammengegossen; die äusserst heftige Reaktion muss durch Kühlen gemildert werden. Nach dem Erkalten bleibt ein hellbrauner, ganz neutraler Syrup zurück, der sich in Wasser trübe löst. Nach 6stündigem Stehen hat sich die Lösung geklärt, indem geringe Mengen eines

schweren Öles zu Boden gesunken sind. Die weitere Verarbeitung ergiebt sich aus Seite 19. Bei der Destillation sott zwischen 318 und 321° die neue Base, die ebenfalls eine dicke, etwas gefärbte Flüssigkeit bildet, in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Äther löslich ist, auch bei starker Kälte nicht erstarrt und schwachen Basengeruch verbreitet.

Bei der Verbrennung und Stickstoffbestimmung wurden die berechneten Werte erhalten.

0,2017 gr gaben 0,1796 gr H_2O und 0,5700 gr CO_2
0,1887 gr gaben 11,0 ccm N bei 20° und 766,2 mm

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_{21}NO$	I	II
C = 76,72	77,07	
H = 9,59	9,89	
N = 6,39		6,72

Das spez. Gew. bei 4°, bezogen auf Wasser gleicher Temperatur, ergab sich zu 1,0343.

Die Salze fielen ölig aus, so das Quecksilber- und Golddoppelsalz; das Platinat bildete einen hellbraunen zähen Niederschlag, der in analysierbarer Form nicht erhalten werden konnte; aus heissem salzsäurehaltigem Wasser, in welchem es löslich ist, kommt es in der ursprünglichen Konsistenz wieder heraus. Die Salze des Chlormethylats des Benzylpipecolylalkins unterschieden sich in nichts von denen der tertiären Base selbst.

IV. Ueber einige Vinyl-Verbindungen.

Im Anschluss an die oben charakterisierten Basen, deren Muttersubstanz das Pipecolylalkin ist, möchte ich ein Spaltungsprodukt des letzteren beschreiben, welches die Elemente des Wassers weniger enthält. Ladenburg hat durch Erhitzen von Pipecolylalkin mit conc. Schwefelsäure und Eisessig ein bei 146—48° siedendes Vinylpiperidin[1]) erhalten, dessen Goldsalz und Pikrat gut krystallysieren. Ich versuchte dieselbe Base zwecks näherer Untersuchung auf anderem Wege darzustellen, bekam aber ein Produkt, das sich in einigen Punkten von dem erwähnten unterschied.

[1]) Berichte $22_{,2587}$

Ich verfuhr folgendermassen: Je 4 gr Pipecolylalkin wurden mit der 3—4fachen Menge conc. Salzsäure im Einschmelzrohr auf 180—185° erhitzt; der Röhreninhalt stellte nach dem Abfiltriren von einer schwarzen harzigen Masse eine braune, schön grün fluoreszierende Lösung dar. Diese wurde durch Kalilauge alkalisch gemacht, und das Öl, welches sich abschied, mit Wasserdämpfen übergetrieben. Die Base ist sehr leicht flüchtig und schwimmt auf dem mitübergehenden Wasser als farblose Ölschicht von betäubendem, charakteristischem Vinylgeruch. Sie wurde in gewöhnlicher Weise getrocknet und darauf zu destillieren versucht; hierbei aber polymerisierte sie sich unter starker Wärmeentwickelung zu einer braunen glasigen Masse, die die oben beschriebene grüne Fluoreszenz ebenfalls sufs deutlichste zeigte. Um wenigstens Salze zu erhalten, neutralisierte ich die Base, welche mit Wasserdämpfen übergetrieben war, mit Salzsäure; nach dem Eindampfen und Erkalten hinterblieb das Chlorid als eine krystallinische, auf der Oberfläche eigentümlich moiriert erscheinende Masse. Infolge der stark hygroskopischen Eigenschaften liess sich eine Analyse nicht ausführen. Die Lösung des Chlorids in Alkohol wird durch Äther, die in Aceton durch Petroläther gefällt. In der wässrigen Lösung ruft eine heissgesättigte Sublimatlösung einen weissen krystallinischen Niederschlag hervor, der nach dem Umkrystallisieren sich als rein erwies. Die Analyse führte zur Formel

$$C_7H_{13}N \,.\, HCl \,.\, 6\, HgCl_2 \,.$$

denn 0,3261 gr gaben 0,2548 gr HgS

Ber. Hg 67,67 Gef. 67,36.

Das Salz ist unschmelzbar, bei 200° tritt Schwärzung und Zersetzung ein.

Das Pikrat fällt auf Zusatz wässriger Pikrinsäure zur Lösung des Chlorids das Öl aus, das durch Reiben der Glaswände mikrokrystallinisch erstarrt. Das so hergestellte Salz ist jedoch etwas zäh; um es in reinerem Zustande zu erhalten, zersetzte ich das Chlorid in einem kleinen Scheidetrichter mit Ätzkali, nahm die abgeschiedene Base in Äther auf und fällte mit ätherischer Pikrinsäure. Der tiefgelbe Niederschlag,

welcher aus ganz feinen, verfilzten Nädelchen bestand, wurde mit Äther oft ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Salz schmolz gegen 208—211°, nachdem sich schon vorher durch Schwärzung eine Zersetzung angezeigt hatte. Ein schärferer Schmelzpunkt 211° liess sich beobachten, als das Schmelzröhrchen in den auf 205° vorgewärmten Apparat hineingeworfen wurde. In kaltem Wasser und Äther ist es schwer, in Alkohol leicht löslich. Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel

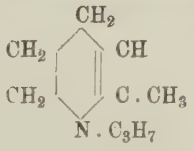
$$C_7H_{13}N \cdot C_6H_3N_3O_7$$

0,1698 gr gaben 24,6 ccm N bei 19°,5 und 764,6 mm.

Dagegen konnte das Aurat nur in Form eines nicht krystallisierenden Öles erhalten werden, im Gegensatz zu Ladenburgs gut krystallisierendem Goldsalz.

Durch die Isomerieen, welche zwischen dem Methyl-[1]) und Äthylpipecolylalkin[2]) Ladenburgs einerseits und dem Methylpipecolylalkin Lipps[3]) und der entsprechenden Äthylverbindung Krügels[4]) andererseits obwalten, wurde in mir der Wunsch angeregt, zu prüfen, ob auch zum *v*-n-Propylpipecolylalkin, dessen Darstellung und Eigenschaften ich unter No. I beschrieben habe, die betreffende isomere Modifikation existiert. Ich unternahm es daher, nach Lipp'scher Methode *v*-n-Propyltetrahydropicolin darzustellen, dasselbe mit Formaldehyd zu kondensieren und das Kondensationsprodukt zu reduzieren. Die Einzelbeiten seien im Folgenden mitgeteilt.

V. *v*-n-Propyl-tetrahydropicolin.



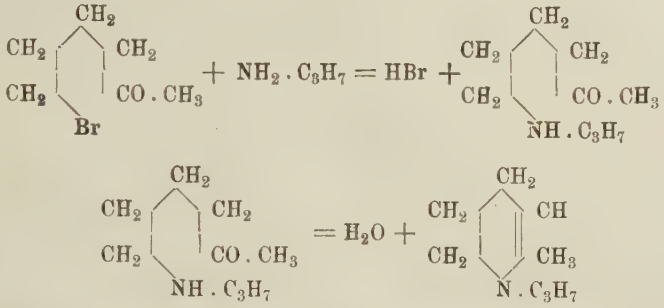
[1]) Ber. 24_{1622}.
[2]) Refer. Chem. Zeit XXI. 800.
[3]) Ann. 294_{135}.
[4]) Diss. Breslau 1897.

10 gr Normalpropylamin wurden in soviel Wasser gelöst, dass eine 25%ige Lösung entstand; dieselbe wurde in Eiswasser gekühlt und in sie 14,5 gr Brombutylmethylketon (nach den Angaben Lipps[1]) verfertigt), welches ebenfalls durch Eis gekühlt war, allmählich unter dauerndem Schütteln eingetragen. Das Bromid löste sich unter mässiger Wärmeentwickelung verhältnismässig leicht auf; die letzte Portion, aus 3 gr bestehend, verschwand erst in einer halben Stunde. Das Gemisch blieb nun 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde zeitweilig kräftig durchgeschüttelt. Der etwas fruchtartige Geruch des Ketons ist dann vollständig verschwunden, und auf der Oberfläche schwimmt eine geringe Menge eines dünnflüssigen Harzes, von welchem durch ein feuchtes Filter abfiltriert wird. Auf Zusatz starker Kalilauge zur klaren, gelben Lösung scheidet sich die Base als Ölschicht ab, die sodann mit Wasserdämpfen übergetrieben wird. Anfangs geht wässriges Propylamin über, in welchem die Base sich leicht löst, später schwimmt ein Teil derselben auf der Lösung. Nachdem im ganzen 100 ccm übergegangen sind, kann man mit der Destillation aufhören; zwar reagiert das Destillat noch lange Zeit kräftig alkalisch, enthält aber nur mehr Spuren, deren Gewinnung nicht lohnend ist. Aus dem wässrigen Destillat wird durch Sättigen mit Kalihydrat die Base nebst Propylamin vollständig abgeschieden, alsdann in Äther aufgenommen und die Lauge noch mehrere mal mit demselben Stoffe durchgeschüttelt. Aus den vereinigten ätherischen Lösungen wird der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert; erwärmt man solange, bis ein eingetauchtes Thermometer 70° zeigt, so ist im Destillat fast das gesamte, überschüssige Propylamin enthalten. Der Rückstand wird mit geschmolzenem K_2CO_3 getrocknet und fraktioniert. Nach wenig Vorlauf sott die neue Base bei 184—186° (Barom. 768 mm), weiterhin ging noch etwas Nachlauf über; Vor- und Nachlauf noch einmal der Destillation unterworfen, lieferten noch ziemliche Mengen eines sehr konstant bei 184° siedenden Produktes. Bei einem für Breslau aussergewöhnlichen barom. Minimum (729 mm) wurde der Siedepunkt 181°,5 beobachtet. Die Ausbeute betrug 52—55% der Theorie.

---

[1]) Ann. 289,194.

Die Base, deren Bildung durch folgende Formeln[1]) veranschaulicht wird,



stellt eine leicht bewegliche, ölige Flüssigkeit dar, mit scharfem Geruch und stark ausgeprägten basischen Eigenschaften. Sie ist dadurch ausgezeichnet, dass sie sich unter Bräunung an der Luft ungemein schnell zersetzt; das Öl, welches aus dem Ansatzrohr des Destillierkölbchens ganz farblos heraustropft, ist beim Austritt aus dem Kühler schon intensiv gelb gefärbt. Im zugeschmolzenen Rohr kann man sie dagegen ohne weitere Zersetzung beliebig lange aufbewahren. Sie bildet auch mit Wasser eine nicht mehr ganz klare Lösung, und in der Analyse ergab sich ein geringer Fehlbetrag an Kohlenstoff und Wasserstoff, was auf die Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft hindeutet.

0,1195 gr gaben 0,1298 gr H_2O und 0,3380 gr CO_2

Berechnet für $C_9H_{17}N$	Gefunden
C=77,70	77,14
H=12,23	12,07

Das spez. Gewicht wurde zu 0,8875 bei 20°, bezogen auf Wasser von 4°, ermittelt.

Die Base löst sich unter heftiger Wärmeentwicklung in Salzsäure zu einer rötlichen Flüssigkeit; das Chlorid hinterblieb beim Verdunsten im Vakuum als krystallinische Masse, die jedoch beim Stehen an der Luft in etwa 1 Minute wieder

[1]) Den Lipp'schen Formeln für die analoge Methylverbindung nachgebildet; s. Ann. 289,176.

zerflossen war. Es lieferte mit Goldchlorid, Platinchlorid und Sublimat Doppelsalze, von denen die beiden letztgenannten durch ihren niedrigen Schmelzpunkt, dasjenige mit Quecksilberchlorid durch seine nicht gewöhnliche Zusammensetzung charakterisiert ist.

Platindoppelsalz

$(C_9H_{17}N \cdot HCl)_2\, PtCl_4$

Engt man ein Gemisch von Platinchloridlösung und der Lösung des salzsauren Salzes auf dem Wasserbade auf ein geringes Volumen ein, so fallen beim Erkalten rotbraune Krystalle aus, die durch Abpressen von der Mutterlauge getrennt werden. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert bildet das Platinat kleine dicke Tafeln, welche anscheinend monosymmetrischen Habitus zeigen. Schmelzpunkt 180°. Es ist in kaltem Alkohol so gut wie gar nicht löslich, in Alkohol-Äther völlig unlöslich.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

0,1836 gr gaben 0,0521 gr Pt

Berechnet für $(C_9H_{17}N \cdot HCl)_2\, PtCl_4$		Gefunden
Pt	28,21	28,37

Das

Golddoppelsalz

$(C_9H_{17}N \cdot HCl)\, AuCl_3$

wurde beim Hinzufügen von wässrigem Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base zuerst in Form von Öltropfen erhalten, welche alsbald zu Boden sanken und in wenigen Minuten zu einem rotbraunen Krystallkuchen erstarrten. Das Umkrystallisieren bot einige Schwierigkeiten und führte leider auch zu keinem ganz reinen Körper. Das Salz löst sich zwar ziemlich reichlich, aber langsam in heissem salzsäurehaltigem Wasser; hält man nun etwas länger die höhere Temperatur fest, so findet Reduction statt, und arbeitet man andererseits mit niedrigeren Temperaturen, so erhält man verdünnte Lösungen, aus denen nicht sofort genug ausfällt. Beim Konzentrieren im Vakuumexsikkator scheidet die Lösung ebenfalls etwas Gold aus. Bei der Analyse eines Präparates, welches mit

der Mutterlauge einen Tag im Exsikkator gestanden hatte, abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde, ergab sich über 1% Gold zuviel.

0,1750 gr gaben 0,0742 gr Au.

Berechnet für $(C_9H_{17}NHCl)AuCl_3$	Gefunden
41,12	42,40

Das Salz besteht aus hellgelben glänzenden Kryställchen, welche spitz pyramidalen Habitus zeigen und häufig derartig mit einander verwachsen sind, dass sich 2 Individuen unter ca. 90° durchkreuzen. Schmz. 58—59°. Im Alkohol und Alkoholäther ist es leicht löslich.

Das

Quecksilberdoppelsalz

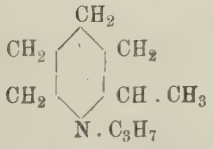
$(C_9H_{17}N \cdot HCl)\ 3\,HgCl_2\ 2\,H_2O$

fiel als sehr voluminöser Niederschlag aus, als zur salzsauren Lösung der Base ein Überschuss kalt gesättigter Sublimatlösung hinzugegossen wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus möglichst wenig heissem Wasser zeigte das exsikkatortrockene Salz, welches unter dem Mikroskop Täfelchen erkennen liess, den nicht scharfen Schm. 64°, da es einige Grade vorher sintert. Von einer schwach rötlichen Färbung war es nicht ganz frei zu erhalten. Die Analyse lieferte den Beweis für die oben angegebene, nicht gerade gewöhnliche Formel:

0,2489 gr Salz gaben 0,1684 gr bei 110° getrocknetes HgS
0,4530 gr verloren bei 105—110° 0,0169 gr

Berechnet für $(C_9H_{17}N \cdot HCl)\,3\,HgCl_2\,2aq.$		Gefunden I.	II.
Hg	58,57	58,32	
aq.	3,51	3,73	

VI. *ν*-n-Propylhexahydro-*α*-picolin (*ν*-n-Propyl-*α*-pipecolin).



Das propylierte Tetrahydropicolin musste sich unter Aufhebung der Doppelbindung in die entsprechende Hexa-

hydroverbindung überführen lassen. Von den beiden gebräuchlichsten Reduktionsmethoden, Natrium und Alkohol oder Zinn und Salzsäure erwählte ich die letztere, da die erstgenannte in einem analogen Fall im hiesigen Laboratorium versagt hatte. 5 gr Tetrahydrobase löste ich in der zehnfachen Menge Salzsäure vom spez. Gew. 1,1, verdünnte mit etwas Wasser und liess auf die salzsaure Lösung 12 gr Zinn einwirken. Während der Tagesstunden einer Woche wurde am Rückflusskühler gekocht; von Zeit zu Zeit wurden neue kleine Mengen Zinn und etwas conc. Salzsäure hinzugethan. Sodann wurde mit Alkalilauge übersättigt, und die neue Base mit Wasserdämpfen übergetrieben, was leicht von statten ging; aus dem Destillat, auf welchem eine geringe Ölschicht schwamm, wurde der Rest der Base durch Ätzkali abgeschieden und in schwach ätherischer Lösung mit geschmolzenem K_2CO_3 getrocknet. Beim Destillieren beobachte ich unter 764 mm Barometerstand den sehr constanten Siedepunkt 167^0—$167^0,5$, bei welchem die neue Base als wasserhelle, ganz farblose Flüssigkeit überging. Der Geruch erinnert stark an Coniin, hat aber auch etwas Charakteristisches an sich. Nach mehrtägigem Aufbewahren im eingeschmolzenen Rohr begann sie sich ganz schwach gelblich zu färben.

Analyse: 0,1471 gr gaben 0,4116 gr CO_2 und 0,1812 gr H_2O
0,2371 gr gaben 21,3 ccm N bei $18^0,5$ und 754,7 mm

Berechnet für $C_9H_{19}N$		Gefunden I.	II.
C	76,60	76,30	
H	13,48	13,69	
N	9,92		10,3

Die gewöhnlichen Doppelsalze krystallisieren sehr gut, bis auf das Golddoppelsalz, welches nur als nicht erstarrendes Öl bekannt ist. Besonders ausgezeichnet durch seine Krystallisationsfähigkeit ist das Platinsalz.

Platindoppelsalz

$(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2$ Pt Cl_4

Dasselbe bildete sich sehr leicht, als die gemischten Lösungen der einzelnen Komponenten auf dem Wasserbade eingedampft wurden, bis sich an der Oberfläche eine Krystallhaut

abschied. Es erstarrte die Lösung alsbald zu einem Krystallbrei, dessen einzelne Individuen aus langen hellbraunen Nädelchen bestehen. Aus der abgepressten Mutterlauge wuchsen beim Stehen noch prächtige rotbraune, stark glänzende Nadeln heraus, die zerrieben ebenfalls ein hellbraunes Pulver lieferten. Das Salz wurde mit Alkohol und Alkoholäther gründlich ausgewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet. Dieselbe lieferte das gewünschte Resultat.

0,1950 gr gaben 0,0545 gr Pt.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_{19}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt 28,06	27,95

Smp: 199—200° nach einigem Sintern.

Das

Pikrat

$C_9H_{19}N \cdot C_6H_3N_3O_7$

fiel als dichter Niederschlag zu Boden, als die ätherische Basenlösung mit der in Äther gelösten molekularen Menge Pikrinsräure versetzt wurde. Dasselbe wurde mit Äther des öfteren gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Aus demselben kommt es in hübsch glitzernden kleinen Prismen von rein gelber Farbe heraus, welche im Vakuum getrocknet wurden. In kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, jedoch färben schon geringe Spuren das Wasser sehr intensiv. Smp. 113°.

Bei der Stickstoffbestimmung ergab sich folgendes Resultat:

0,1557 gr gaben 20,8 ccm N bei 19°,5 und 762,6 mm

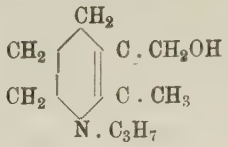
Berechnet für	Gefunden
$C_9H_{19}N \cdot C_6H_3N_3O_7$	
N 15,13	15,38

Ein

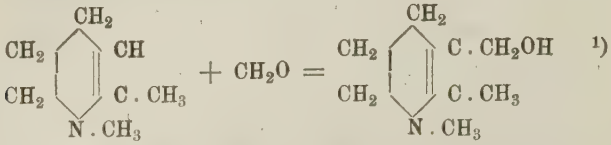
Quecksilberdoppelsalz

fiel beim Hinzufügen heissgesättigter Sublimatlösung zum salzsauren Salz der Base als Öl aus, welches nach etwa 1 Stunde zu rosettenförmig gruppierten Krystallen erstarrt war. Dieselben wurden durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt. Die Menge reichte jedoch nur zu einer Bestimmung des Schmelzpunktes, welcher bei 142—143° liegt.

VII. *v*-n-Propyltetrahydro-*α*-methyl-*β*-oxymethylenpyridin.



Die aldolartige Kondensation des propylierten Tetrahydropicolins mit Formaldehyd



vollzog sich eben leicht, wie Lipp[2]) und Krügel[3]) es für die analogen Methyl- und Äthylverbindungen beschrieben haben. Nur mussten die Versuchsbedingungen etwas abgeändert werden. Ich erhielt die relativ beste Ausbeute, wenn ich die Ausgangsbase in 100 Teilen Wasser löste und zu der auf 0° abgekühlten Lösung die berechnete Menge Formaldehyd in vier mal schwächerer Konzentration, als er im Handel zu haben ist (40%), tropfenweisse fliessen liess. Während der ganzen Operation wurde die Temperatur des Nullpunktes möglichst innegehalten. Falls ich in dieser Verdünnung arbeitete, konnte ich es erreichen, dass wenigstens beim Eintragen des Formaldehyds die Lösung klar blieb; während in andrer Konzentration (20 Teile Wasser auf 1 Teil Base) gleich der erste Tropfen Formaldehydlösung eine nicht mehr verschwindende Trübung hervorrief. Immerhin stellt sich dieselbe selbst beim Stehen im Eisschrank nach einer viertel Stunde ein, und nach einem Tage hat sich an den Gefässwänden eine helle Harzschicht abgesetzt. Der Formaldehydgeruch ist nach dieser Zeit nicht mehr wahrnehmbar. Aus der filtrierten, schwach alkalisch gemachten Lösung wird die neue Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Obwohl sie mit denselben sehr schwer flüchtig ist, ist sie nur auf diesem Wege leicht rein zu erhalten; andernfalls bekommt man

---

[1]) Über den Eintritt des Formaldehyds in die *β*-Stellung vergl. die Einleitung.

[2]) Ann. 294_{135}.

[3]) Diss. Breslau S. 33.

sie stets mit den polymeren[1]) Nebenprodukten verunreinigt. Allerdings mussten für je 2 gr reinen Endproduktes ungefähr 1 Liter Flüssigkeit abdestilliert werden. Das Destillat wird mit Salzsäure neutralisiert, zur Trockne gedampft und mit starker Kalilauge übersättigt, die Base im Scheidetrichter abgeschieden und, in wenig Äther gelöst, mit geschmolzenem K_2CO_3 getrocknet. Beim Destillieren wurde der recht constante Siedepunkt 225° beobachtet (758 mm). Die Ausbeute betrug günstigsten Falles 38%.

Das Alkin ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die einen viel weniger durchdringenden Geruch als die Ausgangsbase besitzt, bei weitem nicht so leicht der Oxydation unterliegt, aber noch kräftig nachdunkelt. Das spez. Gew. ist 0,9256 bei 20° bezogen auf Wasser von 4°.

Die Analyse lieferte den Beweis der Reinheit:

0,1741 gr gaben 0,1787 gr H_2O und 0,4505 gr CO_2
0,2007 gr geben 15,5 ccm N bei 21° und 753 mm

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_{19}NO$		I	II
C	70,90	70,57	
H	11,22	11,40	
N	8,3		8,74

Betreffs der Salzbildung steht das Alkin den zuerst beschriebenen Pipecolylalkinen näher als dem propylierten Tetrahydropicolin, d. h. es besitzt nicht mehr die Fähigkeit, krystallisierbare Gold-, Quecksilber- und Platinsalze zu bilden. Die ersteren sind ölig, letzteres syrupös. Dagegen krystallisierte das salzsaure Salz und das Pikrat. Jenes hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung im Vakuumexsikkator als radialfaserige, sehr hygroskopische Masse, deren Analyse nicht angängig ist.

Das Pikrat

$C_{10}H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$

fiel sofort aus, als eine ätherische Basenlösung mit ätherischer Pikrinsäurelösung in berechneter Menge versetzt wurde. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Wasser und Trocknen im Vakuum bildet es ein tiefgelbes glänzendes Pulver, unter dem Mikroskop ein Haufwerk kleiner Prismen darstellend,

[1]) Aus denselben liess sich ein unter 20 mm Druck bei 220/223° siedendes Öl isolieren.

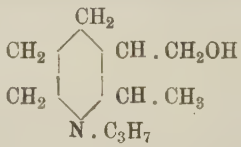
welches scharf bei 147° schmilzt. Von den üblichen Solventien nimmt nur Alkohol es reichlich auf; von siedendem Wasser erfordert es etwa 80 Teile zur völligen Lösung, während es in kaltem Wasser und in Äther nahezu unlöslich ist.

Die Analyse zeigte, dass je ein Molekül Base und Pikrinsäure zusammengetreten sind.

0,1420 gr gaben 0,0747 gr H_2O und 0,2514 gr CO_2
0,1962 gr gaben 23,2 ccm N bei 765,4 mm und 18°,5.

Berechnet für $C_{10}H_{19}NO \cdot C_6H_3N_3O_7$		Gefunden I	II.
C	48,24	48,28	
H	5,53	5,84	
N	14,07		13,81

VIII. *v*-n-Propyl-α-pipecolyl-β-alkin (Isomer mit No. I).



Als letzter Schritt zur Gewinnung der gesuchten Verbindung blieb mir die Reduktion des *v*-Propyltetrahydro-α-methyl-β-oxymethylenpyridins übrig. Das bewährte Ladenburg'sche Verfahren erwies sich hier ebenfalls als äusserst zweckmässig und führte in kürzester Frist zum Ziel. 7,5 gr Formaldehydbase wurden in ca. 200 gr absolutem Alkohol gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt und auf die 5fache berechnete Menge fein geschnitten Natriums (12 gr), welches durch Dampf möglichst stark vorgewärmt war, in kräftigem Strahle hinzugegossen. Es fand eine äusserst heftige Reaktion statt, wie sie ja bei ähnlichen Reaktionen stets zu Tage tritt, und in einer viertel Stunde hatte sich alles Natrium gelöst, nachdem noch 150 gr absoluter Alkohol hinzugegeben waren. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsflüssigkeit mit etwas Wasser zersetzt, mit Salzsäure schwach angesäuert und zur Trockne verdampft. Von einem Versuche, die Base mit Wasserdampf zu destillieren, wurde Abstand genommen, da nach den bisherigen Erfahrungen die hexahydrierten Verbindungen dieser Gruppe noch bedeutend schwerer flüchtig sind als die tetrahydrierten und meine

Ausgangsbase schon literweise Wasser zum Übertreiben erfordert hatte. Das salzsaure Salz durchsetzte das Chlornatrium syrupös. Ich löste nunmehr in möglichst wenig Wasser, übersättigte mit Kalilauge und nahm das ausgeschiedene Öl in Äther auf, da es von den wieder ausgefallenen Kochsalzkryställchen sich nur schwierig trennen liess. Dreimal wurde mit kleinen Mengen Äther nachgespült, dann wieder soviel Wasser zugesetzt, dass eine klare Lösung entstand, und so oft mit Äther ausgeschüttelt, bis derselbe kaum noch alkalisch reagierte. Aus den vereinigten ätherischen Auszügen wird das Lösungsmittel verjagt und das Rohprodukt in gewohnter Weise mit geschmolzenem K_2CO_3 entwässert. Die Base sott nach wenig Vorlauf bei 233—234 $^1/_2{}^0$ (756,2 mm), im Kölbchen verblieb eine ganz minimale Menge braunschwarzen Rückstandes. Die Analyse ergab die völlige Reinheit der Substanz.

0,1270 gr gaben 0,1421 gr H_2O und 0,3262 gr CO_2
0,2651 gr gaben 19,8 ccm N bei 20° und 763,1 mm

	Berechnet für $C_{10}H_{21}NO$	Gefunden I	II
C	70,18	70,05	
H	12,28	12,44	
N	8,2	8,6	

Das Alkin ist eine dicke Flüssigkeit, welche auch in starker Kälte nicht zum Erstarren gebracht wird. Das spez. Gew. $s\frac{20}{4}$ ist gleich 0,9376. Wie sein Isomeres dunkelt es etwas nach; es besitzt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie dieses und teilt mit ihm auch die Unfähigkeit, krystallisierbare Salze zu bilden. Wiederum war es das Chlormethylat, aus welchem sich zwei analysierbare Salze gewinnen liessen. Das Chlormethylat selbst, durch Jodmethyladdition an die Base und Zersetzung des Jodmethylats durch AgCl erzeugt, ist ein gelblicher Syrup, welcher allmählich die Konsistenz alten Honigs annimmt. Es ist sehr stark hygroskopisch.

Platindoppelsalz.

$(C_7H_{14}O\,N\,.\,C_3H_7\,.\,CH_3Cl)_2\,PtCl_4$.

Äquimolekulare Mengen von Platinchlorid und Chlormethylat wurden in wässriger Lösung vereinigt und unter den Schwefelsäurevakuumexsikkator gestellt. Nach wenigen

Tagen bildete sich am Rande eine krystallinische Kruste und in kurzer Zeit erstarrte das Ganze zu einem Krystallbrei, nachdem ich die Schwefelsäure durch Natronkalk ersetzt hatte. Letzterer absorbiert besser die Salzsäure, welche bei der Salzbildung frei wird. Das rotgelbe Platinat, dessen schlecht ausgebildete Kryställchen dem regulären Krystallsysteme anzugehören scheinen, wird mit Alkohol und Alkohol-Äther reichlich ausgewaschen und bei 110° vollständig getrocknet. Es schmilzt, ohne sich vorher zu zersetzen, bei 184—85°. Die Platinbestimmung lieferte den Beweis der Reinheit: 0,17155 gr gaben 0,0430 gr Pt.

Berechnet für $(C_{11}H_{24}NOCl)_2\,PtCl_4$		Gefunden
Pt	25,02	25,07

Quecksilberdoppelsalz
$(C_7H_{14}ON \cdot C_3H_7 \cdot CH_3Cl)\,4\,HgCl_2$.

Zu einer wässrigen Lösung des Chlormethylats wurde eine in der Hitze mässig concentrierte Sublimatlösung hinzugegeben, welche soviel Substanz enthielt, als etwa 6 Molekeln entsprach. Fast momentan trat eine Trübung ein, und alsbald setzte sich in nicht zu grosser Menge ein schweres Öl zu Boden, welches nach einigen Stunden an einem kühlen Orte erstarrte. Dasselbe liess sich aus heissem Wasser nicht umkrystallisieren; in körniger Form konnte ich es nur in der Weise erhalten, dass ich es in warmem Wasser aufnahm und die klare Lösung ganz langsam verdunsten liess. Das Doppelsalz bildet exsikkatortrocken ein weisses Pulver, welches unscharf gegen 78—79° schmilzt. Es enthält 4 Mol. $HgCl_2$, wie die folgende Analyse beweist.

0,2330 gr gaben 0,1647 gr bei 110° getrocknetes HgS.

Berechnet für $(C_{11}H_{24}NOCl)\,4\,HgCl_2$		Gefunden
Hg	61,25	60,92

Eine Elementaranalyse musste ich mir aus Mangel an Material versagen. Jedenfalls unterscheidet es sich sehr bedeutend von dem Hg-Salz der isomeren Base, welches mit 6 $HgCl_2$ sehr gut krystallisiert, in Wasser beträchtlich schwer löslich ist und bei 156—157° schmilzt.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Theodor, jüdischer Konfession, Sohn des Kaufmanns Phöbus Theodor, bin in Königsberg i. Pr. am 7. August 1875 geboren. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Altstädtischen Gymnasium meiner Heimatsstadt und auf dem Kgl. Gymnasium zu Elbing. Ostern 1893 bestand ich daselbst das Abiturienten-Examen und widmete mich von dieser Zeit an dem Studium der Naturwissenschaften auf den Universitäten zu Königsberg (1893—1896) und Breslau (1896—1898). Das Rigorosum bestand ich am 9. März 1898.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Baeumker, Blochmann, Chun, Ebbinghaus, Elster, Freudenthal, Hahn, Heydweiller, Hintze, Koken, Ladenburg, Lange, Lassar-Cohn, Lossen, Meyer, Muther, Pape, Ritthausen, Samuel.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

1. Die Bunte'sche Theorie giebt für die Wirkung der Edelerden im Gasglühlicht die passendste Erklärung.
2. Der Abbau des Lipp'schen Methylpipecolylalkins erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass unter den Tropinformeln diejenige Ladenburgs die richtige sei.
3. Der Schungit repräsentirt eine natürlich vorkommende Kohlenstoffmodifikation, während der Graphitoïd nur ein dichter Graphit ist.